JP-S50-127930A

2. Claims:

A method of coating an inorganic paint, characterized in that the method comprises coating an inorganic paint which contains a silica sol or/(and) a silicate salt or/(and) a modified silicate salt, and phosphoric acid or/(and) a phosphate salt or/(and) a condensed phosphate salt, as a main component, and optionally contains a pigment, a filler, a subsidiary material and the like, and then dispersing a metal powder thereon, or in that the method comprises mixing the inorganic paint and a metal powder in advance, and then coating the mixture.

P.3, line 6...

When the silicate salt represented just by the aforementioned formula is used as a binder, the silicate salt easily dissolves in water, since the alkali metal, such as sodium, constituting the silicate salt tends to be free as a metal ion and the silicate salt is hydrolyzed by a hydroxyl ion in the aqueous solution. On the other hand, when an aqueous solution of the modified silicate salt is used as a binder, a water resistance of a coating obtained from the composition is remarkably enhanced. The reason why the water resistance of the coating is enhanced is not clear. However, it is presumed, for example, that the above modifier prevents the hydrolysis of the silicate salt even in the presence of the alkali metal, and forms a complicated complex salt or double salt with the silicate salt so that a cured product which is insoluble in water is formed. In the presence of a tertiary amine salt, a quaternary ammonium salt, or a guanidine salt, the situation is the same. Moreover, it is also presumed that a part of the modifier reacts directly with the silicate salt of alkali metal, and converts into the stable silicate salt in which the M in the above-described general formula of the silicate salt is partially replaced with the metal constituting the modifier, for example,

$M^{I'}O \bullet M_2O \bullet xSiO_2 \bullet yH_2O \text{ or } M_2^{II'}O_3 \bullet M_2O \bullet xSiO_2 \bullet yH_2O$

wherein M^{I'} and M^{II'} represent metal elements constituting a modifier, M^{I'} is a metal in Group 2 of the periodic table, M^{II'} is a metal in Group 3 of the periodic table, and M, x and y are as defined for the aforementioned general

formula of the silicate salt so that the water resistance of the cured product is enhanced. It is further presumed that when the complicated complex salt or double salt with the silicate salt, and the stabilized silicate salt form a cured product, they are cured three-dimensionally in a more complicated form, and that therefore, they form a very elaborate coating film, which exerts effects of improving weather resistance and preventing minute cracks particular to a coating film of inorganic substances.

As the curing agent to be used, a phosphoric acid type compound such as phosphoric acid or/(and) a phosphate salt or/(and) a condensed phosphate salt can be used.

As the phosphate salt, one or more of phosphate salts which are represented by a general formula $M_i^iO_j \bullet mP_2O_6 \bullet nH_2O$ wherein M represents a metal, i, j and m are integers, 1/j = 2/valence of M and $m \ge 0.25$ are satisfied, and n is 0 or a positive number is used. Such phosphate salt is exemplified by primary calcium phosphate, primary magnesium phosphate, primary aluminium phosphate, primary copper phosphate, primary iron phosphate, primary manganese phosphate, primary zinc phosphate, primary titanium phosphate, and primary zirconium phosphate; a secondary phosphate such as $2Al_2O_3 \bullet 8P_2O_5 \bullet 8H_2O$, $2CaO \bullet P_2O_5 \bullet H_2O$, and $2MgO \bullet P_2O_5 \bullet H_2O$; a sesquiphosphate salt such as $Al_2O_3 \bullet 2P_2O_5 \bullet 8H_2O$; and $CaH_2P_2O_7$. The reason why the phosphate salt is limited to the one whose m is 0.25 or more is that, in the case of m less than 0.25, the content of P_2O_5 as an acid component is too low to cure the binder sufficiently.

As the condensed phosphate salt, a condensed phosphate salt that is obtained by neutralizing an aqueous solution of the phosphate represented by the aforementioned general formula with a composite oxide including two or more metals selected from metals in Groups 2 to 4 of the periodic table and transition metals (except the metals in to Groups 2 to 4), by heating and drying, or firing the neutralized product, and by crushing the resultant product is used. As the composite oxide used for this, one or more compounds represented by the formula of ZnO·TiO₂, MgO·TiO₂, CaO·TiO₂, MgO·Fe₂O₃, ZnO·Al₂O₃ or the like are used, for example. The amount of the composite oxide to be used is preferably 40 to 200 parts by weight relative to

100 parts by weight of the phosphate salt. The reason why firing following the neutralization of the phosphate salt with the above composite oxide is carried out in order to obtain the condensed silicate salt is to obtain a condensed phosphate salt represented by a formula, for example,

 $M'_iO_j \bullet M''_aO_b \bullet mP_2O_6 \bullet nH_2O$ or (and)

 $M'_iO_j \bullet M''_aO_b \bullet M'''_cO_d \bullet mP_2O_6 \bullet nH_2O$,

wherein M', i, j, m and n is as defined for the aforementioned general formula of the phosphate salt, M" and M" represent the above metals included in the compound used for the neutralization of the phosphate salt, a, b, c and d are positive numbers, and a/b = 2/valence of M" and c/d = 2/valence of M" are satisfied.



特

昭和49年 3月29

特許庁長官

1 発明の名称

無機質強料の強装方法

大阪府門真市大学門真1048番地 松竹龍工株式会社内。 彦 (ほか 2名)

Œ 所 名 終

大阪府門真市大字門真1048番地 (583) 松下電工株式会社(字) (名)

丹 羽 īΕ 抬

代表者

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社特許課內 (6201) 弁理士 竹 元 敏 丸

郡付書類の目録

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

6030 41

①特開昭 50-127930

43公開日 昭 50. (1975) 10.8

49-36+18 21)特願昭

昭49. (1974) 3.29 ②出願日

審査請求 未請求 (全 6頁)

庁内整理番号

6737 48 7006 37 670/48

52日本分類

24B)B/ 24 MJA23 2413)C6 ユンぼりさろん (51) Int. C12.

CO 4B

COPP 1/00/ C090 . BOSP

19/04

BB

1. 発明の名称

無機質物料の物装方法

2. 特許請求の範囲

シリカゾルまたは(および)ケイ酸塩またはし および)変性ケイ酸塩とリン酸または(および) リン酸塩または(および)顧合リン酸塩を主成分 とし、要すれば領料、充填材、補助材などを加えて たる無機質物料を物布し、その上に金属粉を敷布 するか、もしくは該無機質動料に予め金属新を配 合して物布するととを特徴とする無機質物料の物 装方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、耐候性がよく、表面硬度が大で、不 燃性であり、かつ金属的外観を有する歯膜を係る ための急波方法に関するものである。

従来より金属光沢を有する警告が穏々の方面で ·採用されている。しかし、大低の場合、有機質パ インダを用い、とれに金銭粉末を混合し、勧装し

たものであつた。とれらは有機質パインダを使用 しているため耐熱性がなく、可燃性であり、耐袋 性に乏しい欠点があつた。本発明は、これらの欠 点のたい無颗が得られる動装方法を提供するもの である。

本幕明は無機質強料と金属粉末を主要を材料と して用いるととを特徴とする。

本発明において用いる無機質勉料は主要成分が 2 成分系の組成物である。しかして一方の成分と たるものはシリカゾルまたは(および)ケイ酸塩 または(および)要性ケイ酸塩であり、他方の成 分はリン酸または(および)リン酸塩または(お よび)総合リン酸塩等のリン酸素化合物からたる。 前者はパインダとして作用するものであり、後者 はそれの硬化剤として作用するものである。

パインダとして用いられるものは前述のように シリカゾル、ケイ酸塩、変性ケイ酸塩であるが、 とれらのもののうち、シリカゾルは無水ケイ酸(S10s)の組数粒子を水中に分散させたものであ る。市販品としてはスノーテックス(商品名、日

産化学社)等があるが、これは分散質としての無水ケイ酸の粒子の大きさが1~100mμ程度であり、は形分が20~40%で、かつ0.7%以下のNa±0を含むものである。本発明に≯いてパインダとして用いる場合はPHが8~10のものが都合がよい。

パインダとして用いられるケイ酸塩としては、一般式M±O・XSiO±・yH±O(た v し、M は周期 御妻第1 A 族に関するアルカリ金属、 N (C±H4OH)*、N (C±H4OH)*、N (C±H4OH)*、 C (N H±)±NH をあらわし、 X かよび y は正数) であらわされる 水溶性のケイ酸塩が同いられる。 たとえば、周期 徐妻第1 A 族に属するアルカリ金属ケイ酸塩、 第2 とケイ酸から なる第4 級 アミンケイ酸からなる第4 級 アンモニウム とケイ酸からなる第4 級 アンモニウム とケイ酸からなる第4 級 アンモニウム とケイ酸からなる第4 級 アンモニウム とケイ酸からなる第4 級 アンモーウム とケイ酸からなる 第4 級 アンモーウム とケイ酸からなる 第4 級 アン・カリウム、 ケイ酸センウム、 第5 級

アミンケイ酸塩としてはケイ酸トリエタノールで ミン、第4級アンモニウムケイ酸塩としてはケイ 酸ナトラメタノールアンモニウム、ケイ酸ナトラ エタノールアンモニウムなどがあげられる。これ らの水溶性ケイ酸塩を扱わす前配一般式にかいて 次の値は好ましくは1~5程度であるが、特に制 限する主旨ではなく、1未確あるいは5を越える 値であつても使用できぬことはない。

またyの値についても特に制限する理由はなく 最終的に得られる組成物に適当な粘性を付与する 範囲あるいは組成物を取扱う上において支障がな い範囲であればよい。

変性ケイ酸塩としては前配一般式で表わされるケイ酸塩を(1)アルミニウム、局期律表第2人族に属する金属あるいは選等金属から選ばれた金属の酸化物、水酸化物などの1種または2種以上で変性するか、または(3)周期律表の第2族、第8族に属する金属から選ばれた金属弗化物または局期律表第1族、第2族あるいは第8族に属する金属から選ばれたケイ弗化物の1種または2種以上(以

下とれら(I)、(B)を「菱性削」という)で菱性して なるものを使用する。

受性剤として用いる金属の酸化物あるいは水酸化物としては、たとえば酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化フルンウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化コンチウム、酸化パリウムなどで示される周期律をある。 酸化が、水酸化パリウムなどで示される周期律をあるは酸化が、水酸化パナジウムなどで示される過ぎを配成した。水酸化パナジウムなどで示される過ぎ金属の酸化が、水酸化物があげられ、これらの金属の酸化物、水酸化物の1種あるいは2種以上が併用できる。

要性剤として用いる金属希化物または金属ケイ 希化物としては特化カルシウム、発化アルミニウム、ケイ発化カルシウム、発化マグネシウム、ケ イ発化マグネシウム、発化亜鉛、ケイ発化ナトリ ウム、トリケイ発化亜鉛酸カリ、フルオロアルミ ニウム経塩、フルオロ亜鉛能塩などの単独かま種 以上が併用される。

前記一般式で表わされるケイ酸塩を変性剤で変 性するには数ケイ酸塩の1種または2種以上の水 春液と変性弱を混合し加熱反応させる。 反応は両 者の混合物を通常の合成反応をで加無機拌して反 応させる。反応条件は、反応時間および圧力によ り異なるが常圧ではおよそ50~100℃の温度 で約8~72時間程度の反応時間が夢ましい。オ ニトクレープのような耐圧反応装置を使用したり あるいは反応温度を100℃以上にあげることに より、さらに短時間で反応を終了させることも可 能である。ケイ酸塩と変性薬の重量混合比は10 : 0.05~10: 8.0の範囲が築ましい。酸ケイ 酸塩に対する変性剤の量が 0.0 5 より少ない場合 は変性剤の混合量が少ないためにケイ酸塩が充分 変性されず、ケイ酸塩を変性する目的である硬化 物の耐水性、耐薬品性の向上が期待できない。一 方変性朝が 8.0 より多くたるパインダの作用をす るケイ酸塩が少なく、変性剤の膏が多過ぎて両成 分のパランスがくずれ資成分間の勧合性が低下し

て物験の形成が困難になる。なお、以上の安性反応時には数ケイ機能の水解液が用いられるが、とれの濃度は10~60重量がの濃度が好せしく、 との範囲になるよう水を配加して最終的に得られる組成物の粘度側部を行うととが可能である。

特開 昭50-127930(3) 属ケイ酸塩と直接反応し、前述したケイ酸塩の一 殺式における≦が変性剤を構成する金属に一部分 推換された、たとえば M[™]O. M ± O. x SiO±.yH_sO または La O O a . M a O . x S i O a . y H a O (上式で M o および ¥ 『 は変性剤を構成する金属元素をあらわ し、M^{I'} は周期律表第2 族金銭、 M^{I'} は周期律表 第8款金属である。 なお、Ы、×およびyは前述 したケイ酸塩の一般式の場合と同様である。)の ような安定したケイ酸塩になり、硬化物の耐水性 を向上せしめるものと思われる。また複雑なケイ 砂塩の蜡塩、複塩および安定化したケイ酸塩は硬 化物を形成する場合さらに複雑に三次元化されて、 いるので非常に最密な勧携を形成し、耐候性の向 上、無機實特有の微小クラックの防止にも効果が あると推察される。

硬化剤として利用できるものはリン酸または(および)リン酸塩または(および)組合リン酸塩 等のリン酸系化合物である。

リン酸塩としては、一般式 M10j・mPzOs・ nHsO (ただし M'は金属をあらわし、i、j、m

また、総合リン酸塩としては前紀一般式で表わ されるリン酸塩の水溶液を周期律表第2~第4 族 の会属または悪移会属(第2~第4 族のものを除 く)から選ばれた2 御以上の会議からなる複合酸 化物で中和し、加熱軟備または領成し、物砕して 帯られるものが使用される。この際用いる複合酸化物の例としては、たとえば ZnO-TiOz、MgO-Tioz、MgO-TiOz、MgO-TiOz、MgO-TiOz、MgO-TiOz、MgO-TiOz、MgO-TiOz、MgO-Tioz MgO-Tioz M

M'iOj.M'aOb.mP:O:.nH:O もしくは(かよび)

M10j. MaOb. MでOd.mPrOs.nHrO

(たいし、M、i、j、m、nは上記リン酸塩の
一般式の場合と同意であり、M、Mでは上記リン酸塩の中和に用いられた化合物に含有される金属を
示し、a、b、c、dは正数で、かつa/b=2

/ Mでの価数、c/d=2/Mでの価数を得るためで
ある。

上記線合リン酸塩を排る工程において、必要に

特別 昭50-127930(4)

でじて、シリカ粉末、ケイソウ土などのケイ酸質物質を感加混合して使用してもよい。飲ケイ酸質粉末を感加混合することにより、上記リン酸塩の乾燥を均一か迅速に行うことができ、さらにないの粉砕を動になる。その場合であれば、リン酸塩を前配金属の複合酸化物で中和して生成する水溶液は高粘度の溶液であるために非常に難しいが、上配ケイ酸質粉末を上配水溶液中に極加してニーダーその他の混合複で起源が中に感加してニーダーをの混合複である。乾燥もきわめて容易になるのである。

また、上配ケイ酸質粉末は硬化物の耐凝品性や表面硬度の向上にも寄与し、さらに縮合リン酸塩の乾燥助剤としても作用する。上配ケイ酸質粉末の蒸加量は縮合リン酸塩に対して5~40重量5か済当である。

また、リン酸塩として前配一般式で変わされる ものには、更に、PaOs-AgaOs、PaOs-MgO、 P:0s-ZnO、P:0s-Pe:0s、P:0s-TiO: などの1毎または2番以上も使用される。しかし てとれらの場合、Al:Os/P:Os、MgO/P:Os、 ZnO/P:Os、Fe:Os/P:Osなどのモル比が1 /1~1/8のもの、TiOs/P:Os においては 1.5/1~25/1のモル比のものが行ましい。

温において単に混合するだけでよい。

しかし両者の反応性が強いために単に混合して 反応させると大きな塊状となるために、この系の 反応はポールミル、コロイドミル、サンドミル、 アトライタなどの混合分散機器を用いて粉砕、混 合しながら行うことが譲ましく、このようにして 44 られた硬化剤成分は貯蔵安定性のすぐれたスラ り状のものである。との系の反応は上述したとと く常温において行なりことが可能であるが反応を 短時間で終了せしめる必要がある場合は加熱して もさしつかえない。また、この反応系におけるァ ルカリ性物質と配合リン酸塩との構成比率はその 使用目的によつて異なるが反応せしめた後の生成 物の水準液部分のPHが5~9.5の範囲になるよ うに配合せしめるのが好ましい。 P H がるより低 いとリン酸系化合物の含有量が多くなるため化得 られた硬化領自体の貯蔵安定性が劣化し、さらに とのものをパインダに混合した場合可能時間が短 かくなるので好きしくない。また、PBが25よ り高くなると硬化剤に含まれるアルカリ性物質の

含有率が高くなるので硬化剤自体の貯蔵安定性が低下するので好きしくない。また、これらの関者の構成比率を量的に示せば、アルカリ性物質の固形分100乗量部に対して硬化物が800~2000乗量部の範囲になるように配合するのが好ましいことになる。この反応の場合の水の使用料はアルカリ性物質の固形分と硬化剤と水との容量において10重量を以上で、取扱い上の便宜的な面を考慮すると20~80度量をであることが特に容ましい。

本発明の対象となる無機質徴料組成物を構成する各成分は上述したごとくによつて得られるパインダと硬化剤とを主成分とするものであり、これらの両者の機成比率はパインダ(固形分)100 重量部の範囲が好ましい。硬化剤が60 重量部より少ないと高度の耐水性を得ることが困難であり、また、150 重量部より多くなるとパインダの含有率が低下するので連続した動襲等を得ることが困難になるので好ましくない。該組成物には通常

使用されている顔料、充填剤、補助剤などを配合 することもできる。

会闘粉末としては限定はしないがプロンズ粉(倒とアルミニウムと亜鉛の合金)、銀粉、錫粉、 鉛粉、亜鉛粉等の1種または3種以上が使用され る。とれらの粉末は、限定する硼ぽではないが、 好ましくは数ミクロンないし20ミクロンのものが よい。

以上に説明した材料を用いて本語明を実施するには、まづ無機質能料を被能物に独布後、相触乾燥する前に、すなわち能膜が湿潤状態の時に金属粉を散布する。金属粉を散布するタイミングが布すると、金属粉の付着性が悪くなるので好ましくがあると、金属粉の付着性が悪くなるのいで好ました。物が流れる外観ムラが生じ易い。物料中に予め金属粉を混入しておき、これを動布してもよいが発を混入しておき、これを動布してもよいがある機勢が流れないよう物料の粘度を調節するのが好ましい。

金貨粉の物膜表面に物理的に付着すると共に、

た。この変性ケイ酸ナトリウムとケイ酸ナトリウムをパインダとして併用する

(2) 硬化剂

ケイ酸ナトリウム (X=2)の50 名水醇液 6 部、メタリン酸アルミニウム 50部、水 84部をペプルミルに仕込み、12時間運転して反応、分散させて硬化剤を構た。

(8) 無機質塑料の製造

バイング (さきの受性ケイ酸ナトリウム100部、ケイ酸ナトリウム(X=8.5)の40 4水溶液50部) に硬化剤100部を混合して無機質勢料を得た。

つぎに、上記無機質・料をダル鋼板(900×900×5mm)かよびスレート板(900×900×5mm)に約50μの厚さになるようスプレ動接し、その後、雰囲気温度20で、温度65%の条件下で、鋼板の場合は、約5分間、スレートの場合は約2分間、風略し、その上に鋼粉(粒度1~10μ)を散布した。その後、直ちに熱風乾燥機を用いて250で80分間焼付処理を行つた。

以上のようにして勧装を行つた後は、常温また は加熱下に硬化させる。硬化した勉強は、不燃性 で硬度が大で、さらに耐水性、耐候性のすぐれた ものである。その上、金属様の外観を有する美し い登順となる。また金製粉の智着性は大きく、金 関粉が脱落するようなことのないものである。 実施例1

以下のようにしてパインがおよび 硬化剤を得、 無機質徴料を製造した。

(1) パインダ

反応を中にケイ酸ナトリウム(×=2)の50 が水溶液 9 0 部とファ化カルシウム (CaFa) 1 0 部を混合し、機群しながら反応温度 7 0 でで 7 2 時間反応を行い、変性ケイ療ナトリウムを得

場られた登接品は鋼勢が登標表面に付着している ので非常に外観の美しいものであつた。なお、鋼 粉は無機質登野によく付着していた。登襲性能は 以下の通りであつた。

・ウェザメータテスト 1000時間変化なし

・煮沸水テスト 2時間変化なし

・燃焼テスト 不燃

実施例 2

パインダ、硬化剤をよび無機質物料を以下のよ りにして得た。

(1) パインダ

及応報中にケイ酸ナトリウム(×=8)の40 多水解液 60部とケイ酸カリウム(×=2)の 88分水解液 10部かよび酸化ジルコニウム 5.0 部を混合し、カクハンしながら、80でで24時 関反応を行ない変性ケイ酸ナトリウム水解液パインダを得た。

(2) 硬化有

第1リン酸アルミニウム 5 5 部と第1リン酸マ ゲォシウム 4 5 部からなるリン酸塩に亜鉛単と酸 上学的在

2. 271

特別 四50-127930(6)

化チタンをモル比8:2で混合築成(1200で、 4時間領成)して得たチタン酸亜鉛60部⇒よび ケイ石刳20部を混合し、250℃で8時間焼成 した後粉砕した。

上記のもの60部とメタリン酸アルミニウム 10部、50分ケイ酸ナトリウム(X=2)20 部と水10部をペナルミルに仕込み24時間を要 して混合、反応、分散せしめて(ファイネスケー ジで80 月以下)スラリー状の硬化剤を構た。

(8) 無機質節料の製造

パインダ100部、硬化引120部を混合して 無機質證料を得た。

上記無機質整料をステンレス板(900×900 × 0. 5 mm) およびガラス板(8 0 0 × 6 0 0 × 2 ■)に約60μの厚さになるようスプレ参装し、 その後雰囲気温度20℃、温度65%の条件下で、 各々約5分間風乾した。そしてプロンズ粉(粒度 0.1~5 #)を散布した。その後週ちに熱風乾燥 機を用いて189でで20分間続付処理した。毎 られた勧装品はプロンズ粉が付着した美しい外継

を呈していた。

なお、プロンズ粉は無機質を料に何めてよく付 着していた。他襲性能は実施例1と同様であつた。 実施例 8

硬化剤および無機質を料を以下のようにして得 t.

(1) 硬化磷

第1リン體アルミニウム 5 0 部と第1リン酸カ ルシウム10部および第1リン酸マグネシウム4 0部からなるリン酸塩(皿=2)と酸化マグネシ ウムとチタン白をモル比2:1に混合し、1000 とで 8 時間 焼成して得たチタン酸マグネシウム 8 ○部とを配合領成(126℃、8時間)した後、 粉砕(ファイネスゲージで10m以下)して硬化 砌を得た。

(2) 無機質動料の製造

ケイ酸ゾル100部(端形分)と水10部と上 配便化研70部とを混合して無接貨物料を得た。

上記数料をダル鋼板(900メ800メ0.5㎝) かよびスレート板(900x900x5雌)に

約4840厚さにスプレー 警接 した。 つぎに、第二6 前配以外の発明者、特許出願人または代恵人 勝気温度80℃、温度65多の条件下で、ダル鋼 板の場合は釣る分間、スレート板の場合は約2分 間見乾した。そして鉛粉(粒度10点)を散布し た。つぎに220℃で80分間能付処理を行つた。 得られた物質品は鉛粉が表面にあり、重摩な外観 を暴していた。なお船勢は無機質動却によく付着 していた。独襲性能は実施例1と同様であつた。

(1) 発 明 住 所

大阪府門真市大字門真1048番地 松芹電單株式会社内

隹 所

氏

名

闹 所



* 代理人弁理士 11 (ほか2名)

(2) 特許出願人

住 所

兵庫県尼崎市神崎865番地 がが 関西ペイント株式会社

代表者

复 依

(3) 代 琿

Œ

名

住 F. 大阪府門貴市大字門真1048番地

松下催工株式会抚特許課門。

氏 名

(7338) 弁理士 佐 藤 成 小

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社特許課內

氏

(7587) 弁理士 川 瀬 幹

